BODY TO BE RECORDED AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP2001010220
Publication date: 2001-01-16
Inventor: ASANO SHINICHI; MUKOYOSHI SHUNICHIRO; SUNAKAWA KANICHI
Applicant: OJI PAPER CO LTD
Classification:
- international: B41M5/00; B05D5/04; B05D7/24; B41J2/01; D21H19/36; D21H19/38
- european:
Application number: JP19990331868 19991122
Priority number(s):

Also published as
EP104847
US651173
EP104847

Abstract of **JP2001010220**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording paper which is excellent in glossiness, and is excel ink jet recording properties such as a printing density and a recording picture quality as well.
SOLUTION: For this body to be recorded, at least two layers of an ink fixing layer containing at least one kind of pigment selected from silica, aluminosilicate, alumina and zeolite, and an adhesive, are provided on a base mat In this case, the pigments at least in the two layers of the ink fixing layers, respectively are flocculated particle pigments wherein the average particle diameters of the secondary particles are 1 &mu m or lower, and also, the surface layer of the ink fixing layer is a cast-coated layer.

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2001－10220
（P2001－10220A）
(43)公開日　平成13年１月16日(2001.1.16)

(51)Int.Cl.⁷		識別記号	FI		テーマコード(参考)
Ｂ４１Ｍ	5/00		Ｂ４１Ｍ	5/00	Ｂ　２Ｃ０５６
Ｂ０５Ｄ	5/04		Ｂ０５Ｄ	5/04	２Ｈ０８６
	7/24	３０３		7/24	３０３Ｚ　４Ｄ０７５
Ｂ４１Ｊ	2/01		Ｄ２１Ｈ	19/36	Ａ　４Ｌ０５５
Ｄ２１Ｈ	19/36			19/38	

審査請求　未請求　請求項の数９　ＯＬ　（全 14 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平11－331868

(22)出願日　平成11年11月22日(1999.11.22)

(31)優先権主張番号　特願平11－118038
(32)優先日　平成11年４月26日(1999.4.26)
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(71)出願人　000122298
王子製紙株式会社
東京都中央区銀座４丁目７番５号
(72)発明者　浅野　晋一
東京都江東区東雲一丁目10番６号　王子製紙株式会社東雲研究センター内
(72)発明者　向吉　俊一郎
東京都江東区東雲一丁目10番６号　王子製紙株式会社東雲研究センター内
(72)発明者　砂川　寛一
東京都江東区東雲一丁目10番６号　王子製紙株式会社東雲研究センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　被記録体及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】光沢性に優れ、印字濃度、記録画質等のインクジェット記録適性に優れたインクジェット記録用紙を提供する。
【解決手段】基材にシリカ、アルミノシリケート、アルミナ、ゼオライトより選ばれる少なくとも１種の顔料および接着剤を含有するインク定着層を少なくとも２層設けたインクジェット記録体であり、少なくとも２層のインク定着層中の前記顔料がそれぞれ、２次粒子の平均粒子径が１μｍ以下である凝集体微細粒子顔料であり、且つインク定着層の表層がキャスト塗工層であることを特徴とする被記録体。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】基材にシリカ、アルミノシリケート、アルミナ、ゼオライトより選ばれる少なくとも１種の顔料および接着剤を含有するインク定着層を少なくとも２層設けたインクジェット記録体であり、少なくとも２層のインク定着層中の前記顔料がそれぞれ、２次粒子の平均粒子径が１μｍ以下である凝集体微細粒子顔料であり、且つインク定着層の表層がキャスト塗工層であることを特徴とする被記録体。

【請求項２】シリカ、アルミノシリケート、アルミナ、ゼオライトより選ばれる少なくとも１種の顔料がシリカである請求項１記載の被記録体。

【請求項３】インク定着層と基材の間に、顔料および接着剤を含有する下塗り層を少なくとも１層設けたことを特徴とする請求項１または２記載の被記録体。

【請求項４】インク定着層の少なくとも表層が、カチオン性化合物を含有することを特徴とする請求項１、２または３記載の被記録体。

【請求項５】インク定着層の表層が、塗工液を塗工し、該塗工層が湿潤状態にある間に、加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げてなることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の被記録体。

【請求項６】２次粒子の平均粒子径が１μｍ以下である凝集体微細粒子顔料が１次粒子の平均粒子径が３ｎｍ以上４０ｎｍ以下で２次粒子の平均粒子径が１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の凝集体微細粒子顔料である請求項１～５のいずれかに記載の被記録体。

【請求項７】少なくともインク定着層は、表層のインク定着層と下層のインク定着層を含み、下層のインク定着層のカチオン量が、表層のインク定着層のカチオン量の５０％以下である請求項１～６のいずれかに記載の被記録体。

【請求項８】下塗り層のカチオン量が、表層のインク定着層のカチオン量の５０％以下である請求項３～７のいずれかに記載の被記録体。

【請求項９】塗工装置を少なくとも２箇所に有するキャスト塗工装置を用い、基材にシリカ、アルミノシリケート、アルミナ、ゼオライトより選ばれる少なくとも１種の顔料および接着剤を含有するインク定着層を少なくとも２層設ける被記録体の製造方法であり、少なくとも２層のインク定着層中の前記顔料が２次粒子の平均粒子径が１μｍ以下である凝集体微細粒子顔料を含有し、インク定着層中の表層は、その塗工液を塗工し、塗工層が湿潤状態にある間に、加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥してキャスト塗工層として仕上げる被記録体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、光沢に優れ、インクジェット記録適性に優れたインクジェット記録用紙に

2

関する。

【０００２】

【従来の技術】インクジェットプリンタによる記録は、騒音が少なく、高速記録が可能であり、かつ、多色化が容易なために多方面で利用されている。インクジェット記録用紙としては、インク吸収性に富むように工夫された上質紙や、表面に多孔性顔料を塗工した塗工紙等が適用されている。ところで、これらの用紙はすべて表面光沢の低い、いわゆるマット調のインクジェット記録用紙が主体であるため、表面光沢の高い、優れた外観を持つインクジェット記録用紙が要望されている。一般に、表面光沢の高い用紙としては、表面に板状顔料を塗工し、さらに必要に応じてキャレンダー処理を施した高光沢を有する塗工紙、あるいは湿潤塗工層を鏡面を有する加熱ドラム面に圧着、乾燥することにより、その鏡面を写し取ることによって得られる、いわゆるキャスト塗工紙が知られている。このキャスト塗工紙はスーパーキャレンダー仕上げされた通常の塗工紙に比較して高い表面光沢とより優れた表面平滑性を有し、優れた印刷効果が得られることから、高級印刷物等の用途に専ら利用されているが、インクジェット記録用紙に利用した場合、種々の難点を抱えている。

【０００３】すなわち、一般に従来のキャスト塗工紙は、例えばＵＳ５２７５８４６号に開示されている。その塗工層を構成する顔料組成物中の接着剤等の成膜性物質がキャストコーターの鏡面ドラム表面を写し取ることにより高い光沢を得ている。他方、この成膜性物質の存在によって塗工層の多孔性が失われ、インクジェット記録時のインクの吸収を極端に低下させる等の問題を抱えている。そして、このインク吸収性を改善するには、キャスト塗工層がインクを容易に吸収できるようにポーラスにしてやることが重要であり、そのためには成膜性を減ずることが必要となるが、成膜性物質の量を減らすことにより、結果として白紙光沢が低下する。以上の如く、キャスト塗工紙の表面光沢とインクジェット記録適性の両方を同時に満足させることが極めて困難であった。上記問題を解決する方法として、顔料および接着剤を主成分とする記録層を設けた原紙上に、エチレン性不飽和結合を有するモノマーを重合させてなる４０℃以上のガラス転移点を有する共重合体を主成分とする塗工液を塗工してキャスト用塗工層を形成せしめ、該キャスト用塗工層が湿潤状態にある間に加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げることにより、優れた光沢とインク吸収性を兼ね備えるインクジェット記録用キャスト紙が得られることを本発明者等は見出し、特開平7-89220号として提案した。近年インクジェット記録の高速化、記録画像の高精細化、フルカラー化といった用途の拡大に伴い、さらに強光沢かつ高画質、高記録濃度の品質が望まれてきており、例えば銀塩方式の写真用印画紙に匹敵する様な光沢、記録品質が求められているが、このよ

うな要求を満たすには、先に提案した技術を使用しても達成が困難であるのが現状である。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、光沢性に優れ、印字濃度、記録画質等のインクジェット記録適性に優れたインクジェット記録用紙を提供する。

【０００５】

【課題を解決するための手段】本発明は下記の態様を含む。

［１］基材にシリカ、アルミノシリケート、アルミナ、ゼオライトより選ばれる少なくとも１種の顔料および接着剤を含有するインク定着層を少なくとも２層設けたインクジェット記録体であり、少なくとも２層のインク定着層中の前記顔料がそれぞれ、２次粒子の平均粒子径が１μｍ以下である凝集体微細粒子顔料であり、且つインク定着層の表層がキャスト塗工層であることを特徴とする被記録体。

［２］シリカ、アルミノシリケート、アルミナ、ゼオライトより選ばれる少なくとも１種の顔料がシリカである［１］記載の被記録体。

［３］インク定着層と基材の間に、顔料および接着剤を含有する下塗り層を少なくとも１層設けたことを特徴とする［１］または［２］記載の被記録体。

［４］インク定着層の少なくとも表層が、カチオン性化合物を含有することを特徴とする［１］、［２］または［３］記載の被記録体。

［５］インク定着層の表層が、塗工液を塗工し、該塗工層が湿潤状態にある間に、加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げてなることを特徴とする［１］～［４］のいずれかに記載の被記録体。

［６］２次粒子の平均粒子径が１μｍ以下である凝集体微細粒子顔料が１次粒子の平均粒子径が３ｎｍ以上４０ｎｍ以下で２次粒子の平均粒子径が１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の凝集体微細粒子顔料である［１］～［５］のいずれかに記載の被記録体。

［７］少なくとも２層のインク定着層は、表層のインク定着層と下層のインク定着層を含み、下層のインク定着層のカチオン量が、表層のインク定着層のカチオン量の５０％以下である［１］～［６］のいずれかに記載の被記録体。

［８］下塗り層のカチオン量が、表層のインク定着層のカチオン量の５０％以下である［３］～［７］のいずれかに記載の被記録体。

［９］塗工装置を少なくとも２箇所に有するキャスト塗工装置を用い、基材にシリカ、アルミノシリケート、アルミナ、ゼオライトより選ばれる少なくとも１種の顔料および接着剤を含有するインク定着層を少なくとも２層設ける被記録体の製造方法であり、少なくとも２層のインク定着層中の前記顔料が２次粒子の平均粒子径が１μｍ以下である凝集体微細粒子顔料を含有し、インク定着層中の表層は、その塗工液を塗工し、塗工層が湿潤状態にある間に、加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥してキャスト塗工層として仕上げる被記録体の製造方法。

【０００６】［10］基材にシリカとアルミノシリケートより選ばれる顔料および接着剤を含有するインク定着層を少なくとも２層設けたインクジェット記録体であり、少なくとも２層のインク定着層中の前記顔料がそれぞれ、１次粒子の平均粒子径が３ｎｍ以上４０ｎｍ以下で２次粒子の平均粒子径が１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である微細粒子顔料を含有し、且つインク定着層の表層がキャスト塗工層であることを特徴とする被記録体。

［11］塗工装置を少なくとも２箇所に有するキャスト塗工装置を用い、基材にシリカとアルミノシリケートより選ばれる顔料および接着剤を含有するインク定着層を少なくとも２層設ける被記録体の製造方法であり、少なくとも２層のインク定着層中の前記顔料がそれぞれ、１次粒子の平均粒子径が３ｎｍ以上４０ｎｍ以下で２次粒子の平均粒子径が１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である微細粒子顔料を含有し、インク定着層中の表層は、その塗工液を塗工し、塗工層が湿潤状態にある間に、加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥してキャスト塗工層として仕上げる被記録体の製造方法。

【０００７】［１２］表面の７５°光沢度（ＪＩＳ－Ｐ８１４２）が３０％以上であることを特徴とする［１］～［８］、［10］のいずれかに記載の被記録体。

［１３］下塗り層が、カチオン性化合物を含有せず、インク定着層の少なくとも表層が、カチオン性化合物を含有することを特徴とする［８］記載の被記録体。

［１４］下塗り層の顔料が、非晶質シリカ、アルミナ、ゼオライトの少なくとも一種を含有することを特徴とする［３］～［８］のいずれかに記載の被記録体。

［１５］下塗り層の顔料の平均粒子径（２次粒子）が１μｍ以上２０μｍ以下であることを特徴とする［３］～［８］、［10］に記載の被記録体。

［１６］下塗り層が、エチレン性不飽和結合を有するモノマーを重合させてなる重合体樹脂とコロイダルシリカとの複合体を含有することを特徴とする［３］～［８］、［10］または［１２］～［１５］に記載の被記録体。

［１７］インク定着層が、顔料１００重量部に対し接着剤を５～１００重量部含有することを特徴とする［１］～［８］または［10］に記載の被記録体。

［１８］インク定着層において、表層の接着剤の（顔料１００部に対する）含有割合が下層の含有割合より多いことを特徴とする［１７］に記載の被記録体。

［１９］被記録体がインクジェット記録体である上記いずれかに記載の被記録体。

【０００８】

【発明の実施の形態】本発明で用いる基材としては、特に限定されるものではなく、一般の塗工紙に使用される

5

酸性紙、あるいは中性紙等の紙基材が適宜使用される。また透気性を有する樹脂シート類も用いることができる。紙基材は木材パルプと必要に応じ含有する顔料を主成分として構成される。木材パルプは、各種化学パルプ、機械パルプ、再生パルプ等を使用することができ、これらのパルプは、紙力、抄紙適性等を調整するために、叩解機により叩解度を調整できる。パルプの叩解度（フリーネス）は特に限定しないが、一般に２５０～５５０ｍｌ（ＣＳＦ：ＪＩＳ Ｐ－８１２１）程度である。紙送り歯車の傷を軽減するには叩解度を進めるほうが望ましいが、用紙に記録した場合にインク中の水分によって起こる用紙のボコツキや記録画像のにじみは、叩解を進めないほうが良好な結果を得る場合が多い。従ってフリーネスは３００～５００ｍｌ程度が好ましい。顔料は不透明性等を付与したり、インク吸収性を調整する目的で配合し、炭酸カルシウム、焼成カオリン、シリカ、酸化チタン等が使用できる。特に焼成カオリン、シリカ、ゼオライトは、インク中の溶媒を吸収するため、好適に使用される。この場合、配合量は１～２０％程度が好ましい。多すぎると紙力が低下するおそれがある。また、前述の紙送り歯車の傷も付き易くなる。従って灰分として３～１５％程度がさらに好ましい。助剤としてサイズ剤、定着剤、紙力増強剤、カチオン化剤、歩留り向上剤、染料、蛍光増白剤等を添加することができる。さらに、抄紙機のサイズプレス工程において、デンプン、ポリビニルアルコール類、カチオン樹脂等を塗布・含浸させ、表面強度、サイズ度等を調整できる。サイズ度（１００ｇ／m^2の紙として）は１～２００秒程度が好ましい。サイズ度が低いと、塗工時に皺が発生する等操業上問題となる場合があり、高いとインク吸収性が低下したり、印字後のカールやコックリングが著しくなる場合がある。より好ましいサイズ度の範囲は４～１２０秒である。基材の坪量は、特に限定されないが、２０～４００ｇ／m^2程度である。

【０００９】本発明においては、基材上には、インク定着層を２層以上設けるが、インクの吸収容量、吸収速度を高める目的で、下塗り層を設けるのが好ましい。尚、インク定着層とは、主にインクジェットインク成分中の着色剤すなわち染料または着色顔料を定着させる層であり、下塗り層は主にインクジェットインク成分中の溶媒を速やかに吸収する層である。ただし、その区別は必ずしも明確ではなく、インク量が少ない場合、着色剤はインク定着層の表層（インク定着層の上層、光沢層ともいう）のみに定着されることが考えられ、インク量が多くなると、着色剤の一部はインク定着層の下層にも定着され、更にインク付与量が多いとき、着色剤の一部は下塗り層あるいは基材中に定着される場合もありうる。基材上に設けられる下塗り層は、顔料と接着剤を主成分として含有する。　下塗り層中の顔料は、カオリン、クレー、焼成クレー、非晶質シリカ（無定形シリカともいう）、合成非晶質シリカ、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、アルミナ、コロイダルシリカ、ゼオライト、合成ゼオライト、セピオライト、スメクタイト、合成スメクタイト、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、珪藻土、スチレン系プラスチックピグメント、ハイドロタルサイト、尿素樹脂系プラスチックピグメント、ベンゾグアナミン系プラスチックピグメント等、一般塗工紙製造分野で公知公用の各種顔料が１種もしくはそれ以上、併用することが出来る。これらの中でも、インク吸収性の高い無定形シリカ、アルミナ、ゼオライトを主成分として含有させるのが好ましい。これらの顔料（主成分として使用するもの）の平均粒子径（凝集顔料の場合は凝集粒径）は１～２０μｍ程度が好ましく、より好ましくは２～１０μｍ、さらに好ましくは３～８μｍである。１μｍ未満であるとインク吸収速度向上の効果に乏しくなり、２０μｍを超えて大きいとキャスト塗工層を設けた後での平滑性や光沢が不十分となる恐れがある。ただし、インク吸収性を調整したり、下塗り層上に塗工する塗料の浸透を制御する目的で、副成分として粒子径の小さい顔料を配合することができる。この様な顔料としてはコロイダルシリカ、アルミナゾル、或いは後述するインク定着層に含有させるシリカ微細粒子等が挙げられる。

【００１０】下塗り層の接着剤としては、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白等の蛋白質類、澱粉や酸化澱粉等の各種澱粉類、ポリビニルアルコール、カチオン性ポリビニルアルコール、シリル変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールを含むポリビニルアルコール類、カルボキシメチルセルロースやメチルセルロース等のセルロース誘導体、スチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、エチレン－酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、等一般に塗工紙用として用いられている従来公知の接着剤が単独、あるいは併用して用いられる。顔料と接着剤の配合割合は、その種類にもよるが、一般に顔料１００重量部に対し接着剤１～１００重量部、好ましくは２～５０重量部の範囲で調節される。その他、一般塗工紙の製造において使用される分散剤、増粘剤、消泡剤、帯電防止剤、防腐剤等の各種助剤が適宜添加される。下塗り層中には蛍光染料、着色剤を添加することもできる。

【００１１】下塗り層中には、インクジェット記録用インク中の着色剤（染料または着色顔料）成分を定着する目的で、カチオン性化合物を配合することもできる。ただし、後で述べる様に、インク中の着色剤はできるだけ表面に近い部分に定着させた方が、印字（記録）濃度が高くなるため好ましい。このためには、下塗り層中よりもインク定着層中、とりわけ表層（インク定着層の上

層、光沢層）中にカチオン性化合物を多く配合するのが好ましく、下塗り層中のカチオン量はインク定着層表層の５０％以下、好ましくは２０％以下とする。更に好ましくは、インク定着層中とりわけ表層中のみにカチオン性化合物を配合し、下塗り層中にはカチオン性化合物が実質的に存在しないのが良い。実質的に存在しないとは、カチオン性界面活性剤等を助剤的に微量添加することは除外される。インク定着層中、とりわけ表層中のみにカチオン性化合物を配合し、下塗り層中にはカチオン性化合物が実質的に存在しない場合に、表層（キャスト塗工層）を設けた際の光沢が極めて優れる。また、同様にインク定着層の表層（上層、光沢層）より下にあるインク定着層のカチオン性化合物の量は、表層より低く、好ましくはカチオン量がインク定着層の表層のカチオン量の５０％以下であり、より好ましくは２０％以下であり、実質的に存在させなくてもよい。インク定着層の表層のみにカチオン性化合物を配合し、下塗り層、インク定着層下層には実質的にカチオン性化合物を含有させない態様では光沢が極めて優れる。またインク中の着色剤は表層のインク定着層に優先的に定着されるため記録濃度が高い。またインク定着層の顔料が１μｍ以下であり、顔料の透明性が優れ、いっそう発色濃度の高い記録が得られる。カチオン量とは、各層に含まれるカチオン基の総量を指し、具体的には、各層に含まれるカチオン樹脂量にカチオン強度を掛けたものを指す。カチオン強度は、広くコロイド滴定法や流動電位法等により測定されているが、後者の流動電位法が測定の個人差が少なく、望ましい。カチオン強度の単位はミリ当量／ｇで表されるため、カチオン量の単位はミリ当量／層で表される。尚、カチオン性化合物配合の効果は、着色剤がアニオン性である場合特に有効である。

【００１２】下塗り層中には、コロイダルシリカ及び／またはエチレン性不飽和結合を有するモノマーを重合させてなる重合体樹脂、或いは、コロイダルシリカとエチレン性不飽和結合を有するモノマーを重合させてなる重合体樹脂との複合体を含有させると、光沢がより発揮される。この理由は必ずしも明らかではないが、前記重合体樹脂或いは複合体の存在が、下塗り層のインク吸収性を維持したまま、インク定着層用塗工組成物の下塗り層への浸透を抑制するためと推定される。更にその理由は不明であるがキャスト方式によりキャスト塗工層を設ける際に、キャストドラムからの離型性が向上する傾向がある。エチレン性不飽和結合を有するモノマーを重合させてなる重合体樹脂としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、２エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等のアルキル基炭素数が１～１８個のアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のアルキル基炭素数が１～１８個のメタクリル酸エステル、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、エチレン、ブタジエン等のエチレン性モノマーを重合して得られる重合体が挙げられる。なお、重合体は、必要に応じて２種類以上のエチレン性モノマーを併用した共重合体であっても良いし、さらに、これら重合体あるいは共重合体の置換誘導体でも良い。因みに、置換誘導体としては、例えばカルボキシル基化したもの、またはそれをアルカリ反応性にしたもの等が例示される。

【００１３】コロイダルシリカとの複合化は、上記のエチレン性モノマーをシランカップリング剤等とコロイダルシリカの存在下で重合させ、Ｓｉ－Ｏ－Ｒ結合（Ｒ：重合体成分）によって複合体にする、あるいは必要に応じシラノール基等で変性した重合体樹脂とコロイダルシリカを反応させ、Ｓｉ－Ｏ－Ｒ結合（Ｒ：重合体成分）によって複合体にする方法が挙げられる。上記複合体の重合体成分のＴｇ（ガラス転移点）は４０℃以上が好ましく、５０～１００℃の範囲がより望ましい。Ｔｇが低いと乾燥の際に成膜が進みすぎるためか、インクの吸収が遅くなりにじみが発生する恐れがある。さらに、その理由は必ずしも明らかではないが、Ｔｇが４０℃以上の場合、キャスト方式によりキャスト塗工層を設ける際のキャストドラムからの離型性がより向上する傾向がある。

【００１４】上記材料をもって構成される下塗り層用組成物は、一般に固形分濃度を５～５０重量％程度に調整し、紙基材上に乾燥重量で２～１００ｇ／m^2　、好ましくは５～５０ｇ／m^2　程度、更に好ましくは１０～２０ｇ／m^2　程度になるように塗工する。塗工量が少ないと、インク吸収性改良効果が充分に得られなかったり、表層（インク定着層の上層）を設けた際に光沢が十分に出ない恐れがあり、多いと、印字濃度が低下したり、塗工層の強度が低下し粉落ちや傷が付き易くなる場合がある。下塗り層用組成物は、ブレードコーター、エアーナイフコーター、ロールコーター、ブラシコーター、チャンブレックスコーター、バーコーター、リップコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、スロットダイコーター、スライドコーター等の各種公知公用の塗工装置により塗工、乾燥される。さらに、必要に応じて下塗り層の乾燥後にスーパーキャレンダー、ブラシ掛け等の平滑化処理を施すこともできる。

【００１５】本発明では、基材上に、あるいは基材上に設けた上記した顔料と接着剤を含有する下塗り層上にインク定着層を少なくとも２層（上層と下層）設ける。このインク定着層は、平均粒子径（凝集体顔料の場合は、凝集粒径平均値）が１μｍ以下のシリカ、アルミノシリ

9

ケート、アルミナ、ゼオライトより選ばれる微細粒子顔料と接着剤を含有する。好ましくはシリカ、アルミノシリケートであり、より好ましくはシリカである。尚、上層と下層で顔料を異なるものとすることもできる。本発明では、インク定着層の下層を設けることにより、インクがより均一に吸収される結果、ニジミが少なく均一な発色が得られ、発色ムラの無い優れた画像が得られる。顔料としては、１次粒子が凝集した２次粒子である場合、インクの吸収性が高くなり好ましい。さらに上記顔料は、２次粒子（凝集体微細顔料）で２次粒子平均粒子径が１μｍ以下であり、好ましくは８００ｎｍ以下、より好ましくは１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下、更に好ましくは１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下、なお好ましくは１５ｎｍ以上１５０ｎｍ以下であり、最も好ましくは２０ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。２次粒子を構成する１次粒子の平均粒子径は３ｎｍ以上４０ｎｍ以下が好ましい。より好ましくは５ｎｍ以上３０ｎｍ以下、さらに好ましくは７ｎｍ以上２０ｎｍ以下である。２層のインク定着層の顔料粒子径が小さいため透明性に優れ、発色濃度が極めて高い画像が得られる。

【００１６】以下シリカ微細粒子を例として説明する。各インク定着層に用いるシリカ等の微細粒子調整方法は特に限定するものではないが、例えば、一般的に市販されている合成非晶質シリカ等(例えば２次粒子径は数ミクロン程度のもの)を機械的手段により強い力を与えて２次粒子径を小さくすることにより得ることが出来る。この機械的手段としては、超音波ホモジナイザー、圧力式ホモジナイザー、高速回転ミル、ローラミル、容器駆動触媒ミル、触媒撹拌ミル、ジェットミル、サンドグラインダー等があげられる。このようにして処理されたシリカ微細粒子は、一般に固形分濃度が５～２０％程度の水分散体（スラリーあるいはコロイド粒子）として得られる。本発明でいう平均粒子径とは、電子顕微鏡（ＳＥＭとＴＥＭ）で観察した粒子径である（１万～４０万倍の電子顕微鏡写真を撮り、５ｃｍ四方中の粒子のマーチン径を測定し、平均したもの。「微粒子ハンドブック」（朝倉書店）のＰ５２、１９９１年等に記載されている）。本発明で用いるシリカ微細粒子等の微細顔料（実質的に２次粒子が主体）の平均粒子径は、１μｍ以下であり、好ましくは８００ｎｍ以下、さらに１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下であり、より好ましくは１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下、なお好ましくは１５ｎｍ以上１５０ｎｍ以下、最も好ましくは２０ｎｍ以上１００ｎｍ以下に調整される。シリカ微細粒子顔料等の２次粒子の平均粒子径が１μｍを越えると、インク定着層の透明性が低下し、インク定着層中に定着された着色剤の発色性が低下し、所望とする印字濃度が得られない。また、２次粒子の平均粒子径が極めて小さいシリカ微細粒子等を使用すると、インキ吸収性が低下し、ニジミ等の発生の恐れがあり所望とする画像品位を得ることが出来ない恐れもある。

10

【００１７】また、シリカ微細粒子等の微細顔料の１次粒子の平均粒径は、３ｎｍ以上４０ｎｍ以下に調整するのが好ましく、より好ましくは５ｎｍ以上３０ｎｍ以下、さらに好ましくは７ｎｍ以上２０ｎｍ以下である。この１次粒子径の平均が３ｎｍ未満になると１次粒子間の空隙が著しく小さくなり、インキ中の溶剤や着色剤を吸収する能力が低下し、所望とする画像品位を得ることが出来ない恐れがある。また、１次粒子径の平均が４０ｎｍを越えると、凝集した２次粒子が大きくなり、インク定着層の透明性が低下し、インク定着層中に定着された着色剤の発色性が低下し、所望とする印字濃度が得られない恐れがある。

【００１８】各インク定着層中の全顔料中におけるシリカ等の微細粒子比率は、記録層の透明性を維持するために、５０％以上が望ましい。全顔料中のシリカ微細粒子等の微細顔料の比率が５０％未満になると透明性の低下が懸念され、印字濃度等の画像品位が低下する場合もある。接着剤としては、水溶性樹脂（例えばポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、シリル変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白質類、でんぷん、カルボキシルメチルセルロースやメチルセルロース等のセルロース誘導体）、スチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、スチレン－酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体ラテックス等の水分散性樹脂、水性アクリル樹脂、水性ポリウレタン樹脂、水性ポリエステル樹脂等、その他一般に塗工紙分野で公知用の各種接着剤が単独あるいは併用して使用される。水性ポリウレタン樹脂は、ウレタンエマルジョン、ウレタンラテックス、ポリウレタンラテックス等とも通称されている。ポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネート化合物と活性水素含有化合物との反応から得られるものである。比較的多数のウレタン結合および尿素結合を含む高分子化合物である。

【００１９】水性ポリウレタン樹脂製造用ポリイソシアネート化合物には、特に限定はないが、例えばトリレンジイソシアネート、及び４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族系、ポリイソシアネート類、並びにヘキサメチレンジイソシアネート、及びイソホロンジイソシアネート等の脂肪族及び脂環族系ポリイソシアネート類が用いられる。

【００２０】水性ポリウレタン樹脂製造用活性水素含有化合物としては、一般に水酸基やアミノ基を有する化合物が用いられ、高分子を有するものとしてはポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、及びポリカーボネートジオール等が挙げられ、低分子量を有するものとしては、エチレングリコール、１，４ブタンジオール、及び1，６ヘキサンジオール等のグリコール類、並びに

イソプロピルジアミン、及びヘキサメチレンジアミン等のジアミン類等が挙げられる。

【００２１】水性ポリウレタン樹脂は、水性媒体中に微粒子状に分散又は乳化しているものであって、その分散粒子の粒子径０．００１～２０μｍ程度であり、その外観は透明な溶液、半透明のコロイダル分散液、及び、乳白色のエマルジョンである。本発明においてはこれらを一括して水性ポリウレタン樹脂と表現する。水性ポリウレタン樹脂は、乳化剤の存在下で高い機械的せん断力で強制乳化した強制乳化型と、分子鎖中にイオン性基等の親水性基を導入して親水性を賦与し、乳化剤の助力なしに水中に安定に分散し得るようにした自己乳化型と、さらに水中に溶解させた溶解型とに分類される。この内でも自己乳化型水性ポリウレタン樹脂が光沢、耐水性等に優れ、本発明に好ましく用いられる。自己乳化型水性ポリウレタン樹脂の中には、それに導入される親水性基の種類により、カチオン型（アミノ基等を導入）、アニオン型（カルボキシル基やスルフォン基等を導入）、ノニオン型（ポリエチレングリコール基等を導入）に分類される。インク定着層の上層等に用いる水性ポリウレタン樹脂としてはこの中でも、三級アミノ基等のカチオン基を導入し、それを酸で中和または四級化したカチオン型の水性ポリウレタン樹脂（カチオン性水性ポリウレタン樹脂）が好ましい。水性ポリウレタン樹脂がカチオン性の場合、インク吸収性、印字濃度に特に優れたキャスト塗工層が得られ、キャスト塗工層中に水性インク定着剤としてのカチオン性化合物が配合される場合、それとの混和性に優れている。

【００２２】尚、各インク定着層にカチオン性化合物を配合する場合、接着剤はカチオン性若しくはノニオン性のものが塗工用組成物の安定性が良いため好ましい。接着剤の配合量は顔料１００重量部に対し１～２００重量部、より好ましくは５～１００重量部の範囲で調節される。ここで接着剤の量が少ないと、塗工層の強度が弱くなり上層のインク定着層の表面が傷つきやすくなったり、粉落ちが発生する場合がある。逆に接着剤の量が多いと、インク吸収性が低下し、所望のインクジェット記録適性が得られなくなる場合がある。ここで、表層（インク定着層の上層）の塗工用組成物中の接着剤の配合量（顔料１００重量部に対する）をインク定着層下層より多くすると、表面の強度とインク吸収性のバランスに優れたものが得られ易く、好ましい。

【００２３】一般に、インク定着層の上層（キャスト塗工層）に使用される樹脂のガラス転移温度は－２０℃以上が好ましく、より好ましくは４０℃以上であり、得られるキャスト塗工層は、キャストドラムからの離型性に優れ、インクジェットプリンターのインクの吸収性も良好である。樹脂のガラス転移温度は６０℃以上であることがさらに好ましい。このガラス転移温度に格別の上限はないが、一般に１５０℃以下であることが好ましい。１５０℃を超えると、ドラムからの離型性やインクの吸収性はいっそう優れたものになるが、逆に光沢が出にくくなり、またキャスト塗工層が脆くなるため、断裁時にダストが多くなったり、折り目からキャスト塗工層が欠けたりする、強度不足によるトラブルが発生する場合がある。したがって、ガラス転移点の異なる、２種類以上の樹脂を組み合わせることも、求められる特性によっては、しばしば効果的である。この理由は定かではないが、ガラス転移点の低い樹脂と高い樹脂が均一に混合されるのではなく、あたかも海／島構造を構成し、それぞれの樹脂の特徴を一層効果的に発揮するためと推測される。２種類以上の樹脂を組み合わせる場合好ましくは少なくとも一方はガラス転移点－２０℃以上の樹脂とする。前記の各種樹脂の内、表層（インク定着層の上層）の樹脂としてはポリエーテルポリウレタン系樹脂、ポリエステルポリウレタン系樹脂等のウレタン系樹脂が好ましい。

【００２４】インクジェット用インクの着色剤は通常アニオン性であるため、インク定着層、好ましくは表層（上層のインク定着層）には、インク中の着色剤成分を定着させる目的で、カチオン性化合物を配合するのが好ましい。配合の方法は、前記シリカ等の微細粒子顔料に混合すれば良いが、特に微細顔料がシリカ微細粒子の場合、シリカ微細粒子は一般にアニオン性であり、混合の際シリカ微細粒子の凝集が起こる場合がある。この場合、一般的に市販されている非晶質シリカ(数ミクロンの二次粒子径を有する)を機械的手段により強い力を与えて微細粒子に粉砕する際、粉砕処理前の非晶質シリカにカチオン性化合物を一緒に混合分散してから機械的手段により分散・粉砕するか、あるいは微細化したシリカ２次粒子分散体に混合し、一旦増粘・凝集させた後、再度機械分散・粉砕する方法等をとることにより、前記特定の粒径に調整することができる。この様にして処理した顔料はカチオン性化合物が一部結合した構造をとり、安定して分散したスラリーとなっているためか、更に別途カチオン性化合物を追加配合しても凝集し難いという特徴を有する。

【００２５】カチオン性化合物としては、カチオン性樹脂や低分子カチオン性化合物（例えばカチオン性界面活性剤等）が例示できる。印字濃度向上の効果の点ではカチオン性樹脂が好ましく、水溶性樹脂あるいはエマルジョンとして使用できる。更にカチオン性樹脂を架橋等の手段により不溶化し粒子状の形態としたカチオン性有機顔料としても使用できる。このようなカチオン性有機顔料は、カチオン性樹脂を重合する際、多官能性モノマーを共重合し架橋樹脂とする、あるいは反応性の官能基（水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アセトアセチル基等）を有するカチオン性樹脂に必要に応じ架橋剤を添加し、熱、放射線等の手段により架橋樹脂としたものである。カチオン性化合物、特にカチオン性樹脂は接着剤

としての役割を果たす場合もある。

【００２６】カチオン性樹脂は下記のものが例示できる。具体的には、１）ポリエチレンポリアミンやポリプロピレンポリアミンなどのポリアルキレンポリアミン類またはその誘導体、２）第２級アミン基や第３級アミン基や第４級アンモニウム基を有するアクリル樹脂、３）ポリビニルアミン、ポリビニルアミジン類、４）ジシアンジアミドーホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カチオン樹脂、５）ジシアンジアミドージエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カチオン樹脂、６）エピクロルヒドリンージメチルアミン付加重合物、７）ジメチルジアリルアンモニウムクロライドーＳ０$_2$共重合物、８）ジアリルアミン塩－Ｓ０$_2$共重合物、９）ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、１０）アリルアミン塩の重合物、１１）ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート４級塩重合物、１２）アクリルアミドージアリルアミン塩共重合物等のカチオン性化合物。

【００２７】カチオン性化合物は、さらに印字画像耐水性を向上させる効果も有する。各インク定着層に配合できるカチオン性化合物は顔料１００重量部に対し、１～１００重量部、より好ましくは５～５０重量部の範囲で使用することができる。配合量が少ないと印字濃度向上の効果が得られにくく、多いと逆に印字濃度が低下したり、画像のニジミやムラが発生する恐れもある。尚、カチオン性化合物は２層以上設けるインク定着層の少なくとも表層（上層のインク定着層）に配合すればその所望する効果は得られる場合が多いが、インク量が多い場合や表層の塗工量が少ない場合は他のインク定着層にも配合することもできる。カチオン性化合物は、印字濃度向上に特に効果があるものや、印字耐水性向上に特に効果があるもの等が存在し、それぞれを目的に応じて適宜使い分ける、或いは数種類のものを併用して使用することができる。表層以外のインク定着層用塗工液を基材上、または基材に設けた下塗り層上に塗工する場合、ブレードコーター、エアーナイフコーター、ロールコーター、ブラシコーター、チャンプレックスコーター、バーコーター、リップコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、スロットダイコーター、スライドコーター等の各種公知の塗工装置が使用できる。表層以外のインク定着層の塗工量（合計）は、乾燥固形分で１～５０ｇ／ｍ^2、好ましくは、１．５～３０ｇ／ｍ^2　である。ここで、１ｇ／ｍ^2　未満では、印字の際にじみが発生しやすくなり、５０ｇ／ｍ^2　を越えて多いと、印字濃度が不十分となりやすい。尚、下塗り層を設けた場合、１～１０ｇ／ｍ^{2}程度で十分な効果が得られる場合が多い。

【００２８】表層のインク定着層用塗工液を下層のインク定着層上に塗工する場合、ブレードコーター、エアーナイフコーター、ロールコーター、ブラシコーター、チャンプレックスコーター、バーコーター、リップコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、スロットダイコーター、スライドコーター等の各種公知の塗工装置が使用できる。本発明において、インク定着層の表層はキャスト方式により形成されたキャスト塗工層である。キャスト方式とは、塗工層を、平滑性を有するキャストドラム（鏡面仕上げした金属、プラスチック、ガラス等のドラム）、鏡面仕上げした金属板、プラスチックシートやフィルム（フィルム転写キャスト法、フィルムキャスト法）、ガラス板等上で乾燥し、平滑面を塗工層上に写し取ることにより、平滑で光沢のある塗工層表面を得る方法である。鏡面ドラムを用いてキャスト塗工層を設ける方法としては、上記のキャスト塗工層用塗工液をインク定着層下層上に塗工して、該塗工層が湿潤状態にある間に加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げる方法（ウェットキャスト法）、あるいは一旦乾燥後再湿潤した後加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げる方法（リウェットキャスト法）等が例示できる。また加熱された鏡面ドラムに直接キャスト塗工層用塗工液を塗工した後、基材側のインク定着層下層面に圧接、乾燥して仕上げる方法（プレキャスト法）も採用することができる。

【００２９】尚、鏡面ドラムの表面温度は４０～２００℃程度が好ましく、７０～１５０℃がより好ましい。４０℃未満であると乾燥に時間がかかり、光沢が低下しやすく、生産性が著しく低下しやすい。２００℃を超えて高いと用紙表面が荒れたり光沢が低下する場合がある。キャスト塗工層（インク定着層の表層）用塗工液をインク定着層下層上に塗工して、インク定着層下層が湿潤状態にある間に加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げる場合、キャスト塗工層（表層）用塗工液の浸透を抑える目的で、キャスト塗工層用塗工液の不動化を促進する方法を採ることもできる。この方法としては例えば、（１）インク定着層下層中にキャスト塗工層用塗工液の不動化を促進する様なゲル化剤を配合しておく、（２）インク定着層下層上にキャスト塗工層用塗工液の不動化を促進する様なゲル化剤を塗工・含浸させる、（３）キャスト塗工層用塗工液を塗工した後、キャスト塗工層用塗工液の不動化を促進する様なゲル化剤を表面に塗工・含浸させる、（４）キャスト塗工層用塗工液中に塗工液が乾燥する過程で不動化が促進されるようなゲル化剤を配合しておくことが挙げられる。この様なゲル化剤としては、キャスト塗工層用塗工液中の接着剤の架橋剤である、ほう酸、ぎ酸等およびそれらの塩、アルデヒド化合物、エポキシ化合物等が挙げられる。上記の方式の内、ウェットキャスト法を採用する場合、インキ定着層下層上にキャスト塗工液を塗工し、鏡面ドラム上に圧接し乾燥するまでの時間をなるべく短くした方が、塗工液の浸透が抑えられるため、光沢が発現しやすい。さらに、インキ定着層下層面がドラムに圧接される直前に、圧接ロール（プレスロール）上のインキ定着層下層

15

面と鏡面ドラム間にキャスト塗工液を付与して直ちに圧接する方式（ニップキャスト方式と称する）が、塗工液の浸透が極力抑えられ、少ない塗工量で良好な光沢、印字品位が得られ易く、特に好ましい。

【００３０】各インク定着層用塗工組成物中には白色度、粘度、流動性等を調節するために、一般の印刷用塗工紙やインクジェット用紙に使用されている顔料、消泡剤、着色剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、防腐剤及び分散剤、増粘剤等の各種助剤が適宜添加される。また、キャスト塗工層用塗工組成物中にはキャストドラム等からの離型性を付与する目的で、離型剤を添加するのが好ましい。離型剤としては、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリオレフィンワックス類、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸カリウム、オレイン酸アンモミウム等の高級脂肪酸アルカリ塩類、レシチン、シリコーンオイル、シリコーンワックス等のシリコーン化合物、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素化合物が挙げられる。インク定着層上層がカチオン性化合物を含有する態様では、上記離型剤もカチオン性としたものが好ましい。離型剤の配合量は、顔料１００重量部に対し０．１～５０重量部、好ましくは０．３～３０重量部、より好ましくは０．５～２０重量部の範囲で調節される。ここで配合量が少ないと、離型性改善の効果が得られにくく、多いと逆に光沢が低下したり、インクのハジキや記録濃度の低下が生じる場合がある。

【００３１】表層のインク定着層（キャスト塗工層）の塗工量は、乾燥固形分で０．１～２０ｇ／m^2程度、好ましくは０．２～１０ｇ／m^2　、より好ましくは０．５～５ｇ／m^2である。ここで、０．１ｇ／m^2　未満では、十分な光沢が得られ難く、２０ｇ／m^2　を越えて多いと、印字の際にじみが発生しやすくなったり印字濃度が不十分となりやすい。表層をキャスト仕上げにより設けた後で、さらにスーパーカレンダー等により平滑化処理を行うこともできる。表層表面の７５°光沢度（ＪＩＳ－Ｐ８１４２）は、印画紙の風合いを付与するためには、３０％以上が適当であり、好ましくは４０％以上であり、さらに好ましくは５０％以上、最も好ましくは６５％以上である。

【００３２】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。また、例中の部および％は特に断らない限り、それぞれ重量部および重量％を示す。

「紙基材の作製」木材パルプ（ＬＢＫＰ；ろ水度４００ｍｌＣＳＦ）１００部、焼成カオリン（商品名：アンシレックス）５部、市販サイズ剤０．０５部、硫酸バンド１．５部、湿潤紙力剤０．５部、澱粉０．７５部よりなる製紙材料を使用し、長網抄紙機にて坪量１４０ｇ／m^2の紙基材を製造した。この紙基材のステキヒトサイズ度は１０秒であった。また、厚さは１８０μｍであった。

16

【００３３】「シリカ微細粒子の調製」

［シリカ微細粒子Ａ］合成非晶質シリカ（トクヤマ社製、商品名：ファインシールＸ－４５、２次粒子径４．５μｍ、１次粒子径１５ｎｍ）の水分散液を用い、圧力式ホモジナイザー（ＳＭＴ社製、商品名：超高圧式ホモジナイザーＧＭ－１）を用いて粉砕の操作を繰り返した（加圧５００ｋｇ／cm^2　）。処理後の分散液中のシリカの平均２次粒子径（平均凝集粒子径）は５０ｎｍ、固形分濃度は１２％であった（一次粒子径は１５ｎｍのまま）。

［シリカ微細粒子Ｂ］合成非晶質シリカ（日本シリカ工業社製、商品名：Ｎｉｐｓｉｌ　ＨＤ－２、２次粒子径３μｍ、１次粒子径１１ｎｍ）の水分散液を用い、圧力式ホモジナイザー（ＳＭＴ社製、商品名：超高圧式ホモジナイザーＧＭ－１）を用いて粉砕の操作を繰り返した（加圧５００ｋｇ／cm^2　）。処理後の分散液中のシリカの平均２次粒子径は２００ｎｍ、固形分濃度は１２％であった（１次粒子径は１１ｎｍ）。

［シリカ微細粒子Ｃ］合成非晶質シリカ（日本シリカ工業社製、商品名：Ｎｉｐｓｉｌ　ＬＰ、２次粒子径９μｍ、１次粒子径１６ｎｍ）の水分散液を用い、圧力式ホモジナイザー（ＳＭＴ社製、商品名：超高圧式ホモジナイザーＧＭ－１）を用いて粉砕の操作を繰り返した（加圧５００ｋｇ／cm^2　）。処理後の分散液中のシリカの平均２次粒子径は６００ｎｍ、固形分濃度は１２％であった（１次粒子径は１６ｎｍ）。

【００３４】「シリカ微細粒子とカチオン性化合物の混合」以下の実施例、比較例で、上記したシリカ微細粒子Ａ、ＢまたはＣとカチオン性化合物を混合する際は、両者を混合分散後、分散液中の顔料は凝集して増粘が起こるが、さらに圧力式ホモジナイザー（ＳＭＴ社製、商品名：超高圧式ホモジナイザーＧＭ－１）を用いて粉砕し（加圧５００ｋｇ／cm^2　）、分散液中のシリカの平均２次粒子径が、もとのシリカ微細粒子の平均２次粒子径になるまで処理した（一次粒子径は元の粒子径を維持したまま）。

【００３５】実施例１

紙基材上に、下記下塗り層用塗工液を、乾燥重量で１５ｇ／m^2になるように、エアーナイフコーターで塗工、乾燥した。次に、エアナイフコーター、乾燥装置、ロールコーターを有するキャスト塗工装置を用い、先ず上記の下塗り層上に下記インク定着層下層用塗工液を、乾燥重量で３ｇ／m^2になるように、エアーナイフコーターで塗工して、乾燥装置で乾燥した。続いて、インク定着層表層（キャスト塗工層）用塗工液を、上記のインク定着層下層用上に、ロールコーターで塗工し、直ちに、表面温度が１００℃の鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型

させ、光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。このときのキャスト塗工層の塗工量は固形分重量で、２ｇ／m^2であった。

［下塗り層用塗工液］（固形分濃度２０％、部は固形分重量部を示す。）

合成非晶質シリカ（ファインシールＸ－６０；トクヤマ製、平均二次粒子径６．０μｍ、一次粒子径１５ｎｍ）８０部、ゼオライト（トヨビルダー；トーソー製、平均粒子径１．５μｍ）２０部、シリル変性ポリビニルアルコール（Ｒ１１３０；クラレ製）２０部、ガラス転移点７５℃のスチレン－２メチルヘキシルアクリレート共重合体と粒子径３０ｎｍのコロイダルシリカとの複合体エマルジョン（共重合体とコロイダルシリカは重量比で４０：６０、エマルジョンの粒子径は８０ｎｍ）４０部、蛍光染料（ＷｈｉｔｅｘＢＰＳＨ；住友化学製）２部。

【００３６】［インク定着層下層用塗工液］（固形分濃度１３％、部は固形分重量部を示す）シリカ微細粒子Ａ１００部、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドーアクリルアミド共重合体（カチオン性化合物：日東紡績社製、商品名；ＰＡＳ－Ｊ－８１）　１０部、カチオン性水性ポリエーテルポリウレタン樹脂（Ｆ－８５６４Ｄ；第一工業製薬製）３０部

［キャスト塗工層用塗工液（インク定着層上層用塗工液）］（固形分濃度１０％、部は固形分重量部を示す）シリカ微細粒子Ａ１００部、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドーアクリルアミド共重合体（カチオン性化合物：日東紡績社製、商品名；ＰＡＳ－Ｊ－８１）２５部、カチオン性水性ポリエステルポリウレタン樹脂（Ｆ－８５７０Ｄ；第一工業製薬製、Ｔｇ＝１２℃）６０部、離型剤（ステアリン酸アミド）２部。

【００３７】比較例１

紙基材上に、実施例１と同様の下塗り層用塗工液を、乾燥重量で１５ｇ／m^2になるように、エアーナイフコーターで塗工、乾燥した。次に、上記の下塗り層上に実施例１で用いたインク定着層表層（キャスト塗工層）用塗工液を、エアーナイフコーターで塗工し、冷風で２０秒乾燥し半乾燥状態にした後（塗工層絶乾量に対する水分率１５０％）、表面温度が１００℃の鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型させ、光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。このときのキャスト塗工層の塗工量は固形分重量で、５ｇ／m^2であった。

【００３８】比較例２

紙基材上に、実施例１と同様の下塗り層用塗工液を、乾燥重量で１５ｇ／m^2になるように、エアーナイフコーターで塗工、乾燥した。次に、上記の下塗り層上に実施例１で用いたインク定着層下層用塗工液を、エアーナイフコーターで塗工し、冷風で２０秒乾燥し半乾燥状態にした後（塗工層絶乾量に対する水分率１５０％）、表面温度が１００℃の鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型させ、光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。このときのキャスト塗工層の塗工量は固形分重量で、５ｇ／m^2であった。

比較例３

紙基材上に、実施例１と同様の下塗り層用塗工液を、乾燥重量で１５ｇ／m^2になるように、エアーナイフコーターで塗工、乾燥した。次に、上記の下塗り層上に実施例１で用いたインク定着層表層（キャスト塗工層）用塗工液を、ロールコーターで塗工し、直ちに、表面温度が１２０℃の鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型させ、光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。このときのキャスト塗工層の塗工量は固形分重量で、２ｇ／m^2であった。

【００３９】実施例２

下記下塗り層用塗工液を用いた以外は、実施例１と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

［下塗り層用塗工液］（固形分濃度１８％、部は固形分重量部を示す）

合成非晶質シリカ（ファインシールＸ－６０；トクヤマ製）８０部、ゼオライト（トヨビルダー；トーソー製）２０部、シリル変性ポリビニルアルコール（Ｒ１１３０；クラレ製）２０部、ガラス転移点７５℃のスチレン－２メチルヘキシルアクリレート共重合体と粒子径３０ｎｍのコロイダルシリカとの複合体エマルジョン（共重合体とコロイダルシリカは重量比で４０：６０、エマルジョンの粒子径は８０ｎｍ）４０部、蛍光染料（ＷｈｉｔｅｘＢＰＳＨ；住友化学製）　２部、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドーアクリルアミド共重合体（カチオン性化合物：日東紡績社製、商品名；ＰＡＳ－Ｊ－８１）１０部。

【００４０】実施例３

実施例１で用いたインク定着層下層用塗工液およびキャスト塗工層用塗工液において、シリカ微細粒子をＡからＢに変更した以外は、実施例１と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

【００４１】実施例４

下塗り層用塗工液、インク定着層下層用塗工液およびキャスト塗工層用塗工液として下記のものを用いた以外は、実施例１と同様にし光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

［下塗り層用塗工液］（固形分濃度１７％、部は固形分重量部を示す。）

合成非晶質シリカ（ファインシールＸ－６０；トクヤマ製、平均二次粒子径６．０μｍ、一次粒子径１５ｎｍ）８０部、ゼオライト（トヨビルダー；トーソー製）２０部、シリル変性ポリビニルアルコール（Ｒ１１３０；クラレ製）　２０部、ガラス転移点７５℃のスチレン－２メチルヘキシルアクリレート共重合体と粒子径３０ｎｍのコロイダルシリカとの複合体エマルジョン（共重合体とコロイダルシリカは重量比で４０：６０、エマルジョンの粒子径は８０ｎｍ）４０部、蛍光染料（Ｗｈｉｔ

ｅｘＢＰＳＨ；住友化学製）２部、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドーアクリルアミド共重合体（カチオン性化合物：日東紡績社製、商品名；ＰＡＳ－Ｊ－８１）１０部。

【００４２】［インク定着層下層用塗工液］（固形分濃度１３％、部は固形分重量部を示す）

シリカ微細粒子Ａ１００部、シリル変性ポリビニルアルコール（Ｒ１１３０；クラレ製）２０部

［キャスト塗工層用塗工液］（固形分濃度１０％、部は固形分重量部を示す）

シリカ微細粒子Ａ１００部、シリル変性ポリビニルアルコール（Ｒ１１３０；クラレ製）４０部、離型剤（ステアリン酸アミド）２部。

【００４３】実施例５

下塗り層用塗工液として下記のものを用いた以外は、実施例１と同様にし光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

［下塗り層用塗工液］（固形分濃度１７％、部は固形分重量部を示す。）

合成非晶質シリカ（ファインシールＸ－６０；トクヤマ製、平均二次粒子径６．０μｍ、一次粒子径１５ｎｍ）８０部、ゼオライト（トヨビルダー；トーソー製）２０部、シリル変性ポリビニルアルコール（Ｒ１１３０；クラレ製）２０部、蛍光染料（ＷｈｉｔｅｘＢＰＳＨ；住友化学製）２部。

【００４４】実施例６

実施例１と同様のインク定着層下層用塗工液を、紙基材上に直接（下塗り層を設けず）、エアーナイフコーターで塗工し、乾燥した。このときの塗工量は１０ｇ／ｍ²であった。続いて、インク定着層表層（キャスト塗工層）用塗工液を、上記のインク定着層下層上に、ロールコーターで塗工し、直ちに、表面温度が１００℃の鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型させ、光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。このときのキャスト塗工層の塗工量は固形分重量で、２ｇ／ｍ²であった。

実施例７

実施例１で用いた光沢層用塗工液において、シリカ微細粒子をＡからＣに変更した以外は、実施例１と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

【００４５】比較例４

実施例１の下塗り層上に、ロールコーターを用いて下記のキャスト塗工層用塗工液を塗工した後、直ちに表面温度が８５℃の鏡面ドラムに圧接し、乾燥後離型させ、光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。このときのキャスト塗工層の塗工量は固形分重量で、６ｇ／ｍ²であった。

［キャスト塗工層用塗工組成物］（固形分濃度２５％、部は固形分重量部。）

ガラス転移点７５℃のスチレン－２メチルヘキシルアクリレート共重合体と粒子径３０ｎｍのコロイダルシリカとの複合体エマルジョン（共重合体とコロイダルシリカは、重量比で４０：６０、エマルジョンの粒子径は８０ｎｍ）１００部、増粘・分散剤（アルキルビニルエーテル・マレイン酸誘導体共重合体）５部、離型剤（レシチン）３部。尚、コロイダルシリカは一次粒子の分散体であり凝集していない。

【００４６】比較例５

実施例１において下塗り層まで設けたものを用いた（インク定着層なし）。

比較例６

実施例２において下塗り層まで設けたものを用いた（インク定着層なし）。

比較例７

紙基材をそのまま用いた。

【００４７】この様にして得られたインクジェット記録用紙のインクジェット記録適性、白紙光沢を表１にまとめて示した。なお、上記の評価については下記の如き方法で評価を行った。

［インクジェット記録適性］インクジェットプリンターＢＪＣ７００Ｊ（キヤノン（株）製）を用いて印字を行なった。

（ベタ印字部の均一性）シアンインクとマゼンタインクの２色混合のベタ印字部の印字ムラ（濃淡ムラ）を目視にて評価した。

○：印字ムラは全く認められず、優れたレベル。

○－：印字ムラがわずかに認められるが良好なレベル。

△：印字ムラがややあり、実用上やや問題となるレベル。

×：印字ムラが著しく、実用上重大な問題となるレベル。

（インクの乾燥性）シアンインクとマゼンタインクの２色混合のベタ印字部につきインクの乾燥性を評価した。

○：印字直後に指で触れてもまったく汚れない。

△：印字直後に指で触れると若干汚れる。

（インクジェット記録後の印字濃度）黒ベタ印字部分の印字濃度をマクベスＲＤ－９１４で測定。

【００４８】〔光沢度〕ＪＩＳ－Ｐ８１４２に準じて白紙部の７５°光沢を測定した。

［表面強度］用紙の記録面と裏面を軽く５回こすりあわせ、表面の傷つき具合を目視評価した。

○：ほとんど傷つかない。

△：若干傷つきがみられ、実用上やや問題となるレベル。

×：傷つきがきつく、実用上重大な問題となるレベル。

〔目視外観〕

光沢感、平滑感を目視により評価

◎：極めて優れる。

○：優れる。

△：やや劣る。

×：劣る。

21　　22

【００４９】〔総合評価〕
印字品位、光沢、表面強度を総合的に評価
５：極めて優れる。
４：優れる。
３：普通。
＊２：やや劣る。
１：劣る。

【００５０】
【表１】

	インクジェット記録適性			光沢	表面強度	外観	総合評価
	ベタ均一性	インク乾燥性	印字濃度				
実施例1	○	○	2.4	70	○	◎	5
実施例2	○	○	2.0	45	○	○	4
実施例3	○	○	2.2	50	○	○	4
実施例4	○	○	1.9	45	○	○	4
実施例5	○	○	2.2	50	○	◎	5
実施例6	○−	○	2.2	50	○	○	4
比較例1	△	△	1.9	50	○	△	2
比較例2	○	○	2.2	40	×	△	2
比較例3	△	○	2.0	30	×	△	2
実施例7	○	○	1.9	30	○	△	3
比較例4	○	○	1.4	70	○	○	2
比較例5	△	○	1.2	5	○	×	1
比較例6	○	○	1.5	5	○	×	1
比較例7	×	○	1.0	7	○	×	1

【００５１】［実施例II］
「紙基材の作製」木材パルプ（ＬＢＫＰ；ろ水度４００ｍｌＣＳＦ）１００部、焼成カオリン（商品名：アンシレックス）、市販サイズ剤０．１部、硫酸バンド１．５部、紙力剤０．５部、澱粉０．７５部よりなる製紙材料を使用し、長網抄紙機にて坪量１４０ｇ／ｍ²、灰分５％の紙基材を製造した。この紙基材のステキヒトサイズ度は５０秒であった。また、厚さは１８０μｍであった。
「シリカ微細粒子の調製」
［シリカ微細粒子Ａ］前記シリカ微細粒子Ａと同じ。
［シリカ微細粒子Ｂ］前記シリカ微細粒子Ｂと同じ。
［シリカ微細粒子Ｃ］前記シリカ微細粒子Ｃと同じ。
【００５２】「シリカ微細粒子とカチオン性化合物の混合」以下の実施例、比較例で、上記したシリカ微細粒子Ａ、ＢまたはＣとカチオン性化合物を混合する際は、両者を混合分散後、さらに圧力式ホモジナイザー（ＳＭＴ社製、商品名：超高圧式ホモジナイザーＧＭ－１）を用いて粉砕し（加圧５００ｋｇ／ｃｍ²　）、分散液中のシリカの平均２次粒子径が、もとのシリカ微細粒子の平均２次粒子径になるまで処理した（一次粒子径は元の粒子径を維持したまま）。
【００５３】実施例II-1
上記ステキヒトサイズ度は５０秒の紙基材上に、下記下塗り層用塗工液を、乾燥重量で１５ｇ／ｍ²　になるように、エアーナイフコーターで塗工、乾燥した。次に、上記の下塗り層上に下記インク定着層下層塗工液を、乾燥重量で５ｇ／ｍ²　になるように、エアーナイフコーターで塗工、乾燥した。続いて、インク定着層上層（キャスト塗工層、光沢層ともいう）用塗工液を、上記の中間層上に、ロールコーターで塗工し、直ちに、表面温度が１００℃の鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型させ、光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。このときのキャスト塗工層の塗工量は固形分重量で、２ｇ／ｍ²であった。
［下塗り層用塗工液］（固形分濃度２０％、部は固形分重量部を示す。）
合成非晶質シリカ（ファインシールＸ－６０；トクヤマ製、平均二次粒子径６．０μｍ、一次粒子径１５ｎｍ）８０部、ゼオライト（トヨビルダー；トーソー製、平均粒子径１．５μｍ）２０部、シリル変性ポリビニルアルコール（Ｒ１１３０；クラレ製）２０部、ガラス転移点７５℃のスチレン－２メチルヘキシルアクリレート共重合体と粒子径３０ｎｍのコロイダルシリカとの複合体エマルジョン（共重合体とコロイダルシリカは重量比で４０：６０、エマルジョンの粒子径は８０ｎｍ）４０部、蛍光染料（ＷｈｉｔｅｘＢＰＳＨ；住友化学製）２部。
【００５４】［インク定着層下層（中間層）用塗工液］（固形分濃度１３％、部は固形分重量部を示す）
シリカ微細粒子Ａ１００部、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ１１７；クラレ製）１５部
［インク定着層上層（光沢層）用塗工液］（固形分濃度１０％、部は固形分重量部を示す）
シリカ微細粒子Ａ１００部、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドーアクリルアミド共重合体（カチオン性化合物：日東紡績社製、商品名；ＰＡＳ－Ｊ－８１）２５部（＊）、カチオン性水性ポリエステルポリウレタン樹脂（Ｆ－８５７０ＤのＴｇ変更品Ｔｇ＝５０℃；第一工業製薬製）６０部、離型剤（カチオン性ポリエチレンワックスエマルジョン、商品名：ベルトールＮ－８５６，近代化学工業）５部。
（＊シリカ微細粒子とカチオン性化合物の混合法については前記のとおり。ただしシリカ微細粒子Ａ１００部とカチオン性化合物１０部を混合粉砕した後、残りのカチ

オン性化合物１５部を後から配合した。）

【００５５】実施例II-2

実施例II-1で用いたインク定着層下層用塗工液において、シリカ微細粒子をＡからＣに変更した以外は、実施例II-1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

【００５６】実施例II－３

実施例II－１において、光沢層塗工液を下記のとおり変更した以外は実施例II－１と同様にして、光沢タイプインクジェット用紙を得た。

［インク定着層上層（光沢層）用塗工液］（固形分濃度１０％、部は固形分重量部を示す）

シリカ微細粒子Ａ１００部、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドーアクリルアミド共重合体（カチオン性化合物：日東紡績社製、商品名；ＰＡＳ－Ｊ－８１、カチオン強度５．９ｍ当量／ｇ）　２５部、ジシアンジアミドーポリエチレンポリアミン共重合物（カチオン性化合物：日華化学社製、商品名；ネオフィックスＲＰ－７０，カチオン強度２．９ｍ当量／ｇ）　１０部、カチオン性水性ポリエステルポリウレタン樹脂（Ｆ－８５７０ＤのＴｇ変更品Ｔｇ＝５０℃；第一工業製薬製）６０部、離型剤（ポリエチレンワックスエマルジョン）５部。（＊シリカ微細粒子とカチオン性化合物の混合法については前記のとおり。ただしシリカ微細粒子Ａ１００部とカチオン性化合物ＰＡＳ－Ｊ－８１を１０部混合粉砕した後、残りのカチオン性化合物を後から配合した。）

【００５７】実施例II－４

実施例II－１において、インク定着層下層塗工液を下記のとおり変更した以外は実施例II－１と同様にして、光沢タイプインクジェット用紙を得た。

［インク定着層下層（中間層）用塗工液］（固形分濃度１３％、部は固形分重量部を示す）

シリカ微細粒子Ａ１００部、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドーアクリルアミド共重合体（カチオン性化合物：日東紡績社製、商品名；ＰＡＳ－Ｊ－８１）１５部、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ１１７；クラレ製）１５部

（＊シリカ微細粒子とカチオン性化合物の混合法については前記のとおり。ただしシリカ微細粒子Ａ１００部とカチオン性化合物ＰＡＳ－Ｊ－８１を１０部混合粉砕した後、残りのカチオン性化合物を後から配合した。）

【００５８】実施例II－５

実施例II－１において、光沢層塗工液を下記のとおり変更した以外は実施例II－１と同様にして、光沢タイプインクジェット用紙を得た。［インク定着層上層（光沢層）用塗工液］（固形分濃度１０％、部は固形分重量部を示す）

シリカ微細粒子Ａ１００部、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドーアクリルアミド共重合体（カチオン性

化合物：日東紡績社製、商品名；ＰＡＳ－Ｊ－８１、カチオン強度５．９ｍ当量／ｇ）　１０部、ポリアリルアミン（ＰＡＡ－ＨＣｌ－３Ｌ、日東紡製）５部、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド（ユニセンスＣＰ９１、センカ（株）製）１５部、カチオン性水性ポリエステルポリウレタン樹脂（Ｆ－８５７０ＤのＴｇ変更品Ｔｇ＝５０℃；第一工業製薬製）６０部、離型剤（ポリエチレンワックスエマルジョン）５部。（＊シリカ微細粒子とカチオン性化合物の混合法については前記のとおり。ただしシリカ微細粒子Ａ１００部とカチオン性化合物ＰＡＳ－Ｊ－８１を１０部混合粉砕した後、残りのカチオン性化合物を後から配合した。）

【００５９】この様にして得られたインクジェット記録用紙のインクジェット記録適性、白紙光沢を表２にまとめて示した。なお、上記の評価については下記の如き方法で評価を行った。

［インクジェット記録適性］インクジェットプリンターＢＪＣ７００Ｊ（キヤノン（株）製）を用いて印字を行なった。

（ベタ印字部の均一性）シアンインクとマゼンタインクの２色混合のベタ印字部の印字ムラ（濃淡ムラ）を目視にて評価した。

○：印字ムラは見られず良好なレベル。

△：印字ムラがややあり、実用上やや問題となるレベル。

×：印字ムラが著しく、実用上重大な問題となるレベル。

（インクの乾燥性）シアンインクとマゼンタインクの２色混合のベタ印字部につきインクの乾燥性を評価した。

○：印字直後に指で触れてもまったく汚れない。

×：印字直後に指で触れると汚れる。

（インクジェット記録後の印字濃度）黒ベタ印字部分の印字濃度をマクベスＲＤ－９１４で測定。

【００６０】〔光沢度〕ＪＩＳ－Ｐ８１４２に準じて白紙部の７５°光沢を測定した。

［表面強度］用紙の記録面と裏面を軽く５回こすりあわせ、表面の傷つき具合を目視評価した。

○：ほとんど傷つかない。

△：若干傷つきがみられ、実用上やや問題となるレベル。

×：傷つきがきつく、実用上重大な問題となるレベル。

【００６１】〔目視外観〕光沢感、平滑感を目視により評価

◎：極めて優れる。

○：優れる。

△：やや劣る。

×：劣る。

〔耐水性〕印字部に水を一滴滴下し、自然乾燥させてにじみの様子を目視により評価

◎：極めて優れる。

25　　26

○：優れる。
△：やや劣る。
×：劣る。
【００６２】〔総合評価〕
印字品位、光沢、表面強度を総合的に評価
５：極めて優れる。
＊４：優れる。
３：普通。
２：やや劣る。
１：劣る。
【００６３】
【表２】

	インクジェット記録適性			光沢	表面強度	外観	耐水性	総合評価
	ベタ均一性	インク乾燥性	印字濃度					
実施例Ⅱ-1	○	○	2.4	70	○	◎	○	5
実施例Ⅱ-2	○	○	2.0	55	○	○	○	4
実施例Ⅱ-3	○	○	2.2	60	○	○	◎	5
実施例Ⅱ-4	○	○	1.8	60	○	○	◎	4
実施例Ⅱ-5	○	○	2.4	70	○	◎	◎	5

【００６４】
【発明の効果】本発明は、インク乾燥性、外観、光沢性に優れ、印字濃度、記録画質、ベタ均一性等のインクジェット記録適性に優れたインクジェット記録用紙であった。また、本発明はインク乾燥性、外観、光沢性に優れ、印字濃度、記録画質、ベタ均一性等の記録適性に優れた被記録体を高速度で製造する方法であった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.[7]　　識別記号　　ＦＩ　　ﾃｰﾏｺｰﾄﾞ(参考)
Ｄ２１Ｈ　19/38　　Ｂ４１Ｊ　3/04　　１０１Ｙ

Ｆターム(参考)　2C056 FC06
2H086 BA02 BA12 BA16 BA31 BA33
BA46
4D075 AE06 BB05Z CA35 DA04
DB18 DC27 EA02 EC02 EC11
EC53
4L055 AA01 AG05 AG17 AG18 AG27
AG28 AG63 AG64 AG71 AG85
AG88 AG89 AG94 AG97 AH01
AH02 AH37 AH50 AJ01 AJ04
AJ10 BE07 BE09 EA16 EA29
FA15 GA09 GA20